

(10) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-208939

(43) 公開日 平成8年(1996)8月13日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 61/04	L K Y			
	L K X			
C 0 8 K 3/22				
5/02				
// (C 0 8 L 61/04				

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-18844

(22) 出願日 平成7年(1995)2月3日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 山宮 玲

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 藤田 智之

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(64) 【発明の名称】 滴下性を有する自己消炎性ポリスチレン系樹脂組成物

(67) 【要約】

【目的】 本発明は、特に自己消炎性を要求される事務機械、情報機器等のハウジングおよび部品等の分野で使用可能な自己消炎性に優れ、耐熱性、耐衝撃性、熱安定性のバランスに優れたスチレン系樹脂組成物を得ることを目的としたものである。

【構成】 (A) ゴム変性ポリスチレン系樹脂100重量部に対して、(B) テトラブロモビスフェノールAとポリハロゲン化脂肪酸のエーテル誘導体を4~8重量部と (C) ポリハロゲン化ジフェニルアルカンを上記 (B) 添加部数の20~50%に相当する部数であり、かつ (B) と (C) の添加部数の和が10重量部以下になるよう添加され、さらに (D) 三酸化アンチモンを上記 (A) 添加部数の20~50%に相当する部数からなり、上記 (A) ~ (D) に対して (E) 有機ポリシロキサンをその重量0.0005~0.05重量%になるように添加することを特徴とする滴下性を有する自己消炎性ポリスチレン系樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ゴム変性ポリスチレン系樹脂10重量部に対して、(B) テトラブロモビスフェノールAとポリハロゲン化脂肪族のエーテル誘導体を4〜8重量部と(C) ポリハロゲン化ジフェニルアルカンを上記(B) 添加部数の20〜50%に相当する部数であり、かつ(B)と(C)の添加部数の和が10重量部以下になるよう添加され、さらに(D) 三酸化アンチモンを上記(B) 添加部数の20〜50%に相当する部数からなり、上記(A)〜(D)の合計量に対して(E)有機ポリシロキサンをその重量0.0005〜0.05重量%になるように添加することを特徴とする滴下性を有する自己消炎性ポリスチレン系難燃樹脂組成物

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はスチレン系樹脂組成物に関し、詳しくは、滴下性を有することにより自己消炎性に優れと共に、耐熱性、耐衝撃性、熱安定性のバランスに優れたポリスチレン系樹脂組成物に関する。産業上の利用分野としては、特に自己消炎性を要求される分野、具体的には事務機器、情報機器のハウジングおよび部品等、更に詳しくはTVのバックカバー、VTR機器ハウジングおよびシャーシ、プリンターハウジング、FAXハウジング、トナーカートリッジ、トナー容器、分電盤等に有効な利用が期待される。

【0002】

【従来の技術とその課題】スチレン系樹脂は、その優れた成形加工性、機械特性、電気特性のゆえに、多方面にわたり使用されている。しかし可燃性であるため、OA機器、家電製品のハウジングおよび電気、電子関係の部品等に用いられる際には、樹脂の難燃化が必要になる。この難燃性に関してはUL規格等により規制され、近年種々の難燃化の手段が検討されている。その中においても家電製品のハウジング分野では、上記の難燃化規制及び耐熱性、耐衝撃性、熱安定性が求められ、これら全ての要求性能を満たすバランスのとれたスチレン系樹脂が求められている。一般に、ゴム変性ビニル芳香族樹脂の難燃化としては、ハロゲン含有エポキシ重合体、テトラ

ブロモビスフェノールA(TBA)、TBAとハロゲン化アルキルの重合体等のハロゲン系難燃剤を単独あるいは併用で添加することが、特開昭62-47377号公報、特開昭64-44298号公報、特開昭64-68864号公報等に表示されている。

【0003】しかしながら、上記のTBAは、熱可塑性樹脂と配合した場合、耐熱性を大きく低下させるという欠点があり、また熱安定性も好ましくない。また、耐熱性の低下を防ぐために、デカブロモジフェニルオキサ

イド(DBDPO)などの高融点型ハロゲン系難燃剤と、三酸化アンチモンとを併用して使用することが、特開昭58-187460号公報に示されている。しかしながら、このような難燃剤の欠点として、難燃剤の分散性の悪さ、成形品の耐光性の劣化といった問題があった。さらに、以上の問題を解決するべく難燃剤として臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂と三酸化アンチモンを併用して使用することが、特開昭63-72749号公報に示されている。しかしながら、この難燃剤の欠点として、満足し得る自己消炎性を付与する量の難燃剤を添加すると、耐衝撃性が低下するという問題があった。

【0004】また、上記の難燃化技術は難燃性レベルとして米国アンダーライターズ・ラボラトリー・インコーポレーション(Underwriters Laboratories Inc., U. S. A.)のUL94のV-0ランクを目標としたものであり、多量の難燃剤が必要であり物性の低下は免れない。一方、UL94にはV-2という燃焼ランクがあり、燃焼性ランクとしては上記のV-0より劣るが、難燃剤の添加量の削減が可能である。UL94のV-2を目的とした技術として、耐熱性、耐光性、耐衝撃性の優れた添加型難燃剤としてヘキサブロモシクロデカン(HBCD)が特開昭62-16837号公報および特開昭62-34784号公報に示されており一般に用いられているが、かかる難燃剤は難燃剤の分解温度が低く、熱可塑性樹脂に混練した場合、樹脂の熱安定性が著しく低下するという欠点がある。

【0005】また、テトラブロモビスフェノールAとポリハロゲン化脂肪族のエーテル誘導体によりV-0を達成することが特開平5-140989号公報に示されているが、上記化合物は毒性の問題があり、かつ安価な剤を併用することが必須とされている。また同報に、TBAの末端と炭素数1〜5のハロゲン化アルキルとの反応によって得られる化合物によりV-2が達成することが示されているが、この化合物のみを難燃剤として用いるとブrom含有量が低いため、多量の添加が必要であり、耐熱性、熱安定性の低下をもたらす。

【0006】さらに特公平6-43642号公報にいかなるハロゲン系難燃剤を選択した場合でも、共役シエン系ゴム質重合体と芳香族ビニルモノマーをグラフト重合して得られた平均ゴム粒径が1〜3 $\mu$ mのゴム変性スチレン系樹脂を用いれば容易に滴下性を有する難燃樹脂組成物が得られる旨記載されているが、かかる公報に記載された難燃樹脂組成物は、難燃性能を向上させるため有機ポリシロキサンを含有しない旨記載されており、その為物性面、特に衝撃強度で劣る。

【0007】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは上記従来技術の課題を解決し、良好な滴下性を有することによる難燃性および耐熱性、耐衝撃性、熱安定性のバランスに優れたポリスチレン系難燃樹脂を開発すべく鋭意研究を重ねた。その結果、ポリスチレン系樹脂に特定の

3

2種のハロゲン系難燃剤、難燃助剤を組み合わせることで配合することにより、それぞれの難燃剤を単独で添加するよりハロゲン系難燃剤の総添加量を減少させ、かつ良好な滴下性を有することによる自己消炎性および耐熱性、耐衝撃性、熱安定性のバランスに優れたポリスチレン系難燃樹脂を達成することを見だし、本発明を完成するに至ったものである。

【0008】すなわち、本発明は(A)ゴム変性ポリスチレン系樹脂100重量部に対して、(B)テトラブロモビスフェノールAとポリハロゲン化脂肪族のエーテル誘導体を4〜8重量部と(C)ポリハロゲン化ジフェニルアルカンを上記(A)添加部数の20〜50%に相当する部数であり、かつ(B)と(C)の添加部数の和が10重量部以下になるよう添加され、さらに(D)三酸化アンチモンを上記(A)添加部数の20〜50%に相当する部数からなり、上記(A)〜(D)の合計量に対して(E)有機ポリシロキサンをその重量0.0005〜0.05重量%になるように添加することと特徴とする滴下性を有する自己消炎性ポリスチレン系難燃樹脂組成物を提供するものである。

【0009】以下本発明を詳細に説明する。本発明で用いるゴム変性ポリスチレン系樹脂(A)とは、ビニル芳香族重合体よりなるマトリックス中にゴム状重合体が粒子状に分散してなる重合体をいい、一般的にはゴム状重合体をビニル芳香族単量体(および不活性溶媒を加えた液)に溶解し、攪拌か塊状重合、塊状懸濁重合、または溶液重合を行い、ゴム状重合体を析出し、粒子化することにより得られるが、重合法に限定されるものではない。上記のビニル芳香族単量体としては、スチレンのほか、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、エチルスチレン、*p*-ターシャリーブチルスチレン等の核アルキル置換スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -メチル-*p*-メチルスチレン等の $\alpha$ -アルキル置換スチレン等を挙げることができるが、代表的な物はスチレンである。これらはその2種以上を併用しても良い。

【0010】また、前記ゴム状重合体としては、ポリブタジエン、スチレン・ブタジエン共重合体、ポリイソブレン、ブタジエン・イソブレン共重合体、天然ゴム、エチレン・プロピレン共重合体を挙げることができるが、一般的には、ポリブタジエン、スチレン・ブタジエン共重合体が好ましい。本発明の樹脂組成物を構成するゴム変性ポリスチレン系樹脂のマトリックス部分の重量平均分子量は、強度の関係から $1.5 \times 10^4$ 以上の範囲に調整されるのが通例であり、これを下回ると強度が急激に低下する。上記ゴム変性ポリスチレン系樹脂のゴム状重合体含量について特に制約はないが、一般的には4〜15重量%、より好ましくは6〜12重量%である。更に上記ゴム変性ポリスチレン系樹脂中のゴム粒子の平均粒子径は、0.5〜6.0ミクロンの範囲に制御される。ま

4

た、前記ゴム変性ポリスチレン系樹脂のゲル含量(トルエン不溶分)は、常法の15〜40重量%に調整されるが、より好ましくは20〜36重量%である。

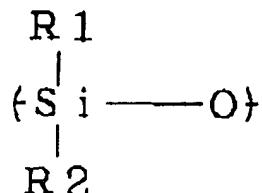
【0011】本発明で用いるハロゲン化合物(B)の具体例としては、テトラブロモビスフェノールAとポリハロゲン化脂肪族のエーテル誘導体を指称するものである。ポリハロゲン化脂肪族の具体例としては、ジプロモプロパン、トリプロモペンタン、テトラプロモヘキサノール等が挙げられる。中でも製造の容易性からジプロモプロパンが好適に用いられる。上記難燃剤の製造方法については各種あるが、たとえば特開昭49-125348号公報、特開昭49-201656号公報、特開平4-270296号公報、特開平4-270297号公報等に記載されている方法で得られるが、合成法に限定されるものではない。

【0012】なおハロゲン化合物(B)は、市販の物を充当することが可能であり、例えば帝人化成株式会社製の商品名;FC3100や第一工業製薬株式会社製の商品名;SR720を用いることも可能である。次に本発明におけるポリハロゲン化ジフェニルアルカン(C)のハロゲン置換のフェニル基の具体例としては、ジプロモフェニル、トリプロモフェニル、テトラプロモフェニル、ペンタプロモフェニル、ジクロロフェニル、トリクロロフェニル、テトラクロロフェニル、ペンタクロロフェニル等があるが、その中でも難燃化効果の高さから特にペンタプロモフェニル基が望ましい。

【0013】ポリハロゲン化ジフェニルアルカン(C)の製法は特に限定されるものではないが、たとえば特開平2-42091号あるいは特開平6-79268号公報に記載されている方法で製造したものを用いてもよい。本発明に用いるポリハロゲン化ジフェニルアルカンとしては市販のものを充当することも可能であり、例えば米国のアルペマール社のSaytex8010が挙げられる。本発明の(D)成分である三酸化アンチモンは、難燃助剤として作用する物である。更に本発明に用いる有機ポリシロキサンは、一般に下記式で示される構造単位の繰り返しを骨格中に含む重合体であり、例えばポリジメチルシロキサン、ポリフェニルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン等が挙げられ、また単一構造の繰り返しばかりではなく、異なる構造単位がランダムまたはブロックまたはグラフト共重合している重合体を使用することも可能である。

【0014】

【化1】



【0015】(但し、R1およびR2は有機基を表す。)

また、この重合体の末端あるいは分子鎖中に有機ポリシロキサン性の性質を損なわない範囲で他の有機基を含有した重合体を使用することも可能であり、また2種以上の有機ポリシロキサンを混合して用いても良い。本発明には特にポリジメチルシロキサンが好適に用いられる。有機ポリシロキサンの繰り返し単位数nは特に限定されるものではないが、液状のポリシロキサンの場合25℃における粘度が10から100,000cStのものが用いられ、好ましくは50から10,000cSt、さらに好ましくは100から3,000のものが用いられる。低粘度の有機ポリシロキサンは引火点が低く難燃化に不利でありかつ造粒時の弾発、成型時のプレートアウトの可能性が高い。反対に高粘度の有機ポリシロキサンは組成物混合時の均一分散に問題がある。

【0016】有機ポリシロキサンを本発明のポリスチレン系難燃樹脂組成物に添加する方法としては、特に限定されるものではないが、前述の(A)ゴム変性ポリスチレン系樹脂の重合時に添加したり、(A)ゴム変性ポリスチレン系樹脂と(B)、(C)等を溶解する際に添加することも可能である。

(A)ゴム変性ポリスチレン系樹脂100重量部に対するこれらの配合割合は、(B)テトラプロモビスフェノールAとポリハロゲン化脂肪族のエーテル誘導体を2~10重量部、好ましくは4~8重量部と(C)ポリハロゲン化ジフェニルアルカンを上記(A)添加部数の20~60%に相当する部数であり、かつ(B)と(C)の添加部数の和が12重量部以下、好ましくは10重量部以下になるよう添加され、さらに(D)三酸化アンチモンを上記(A)添加部数の20~60%に相当する部数を添加するものである。(B)、(C)および(D)が上記添加量の範囲以下であると良好な難燃性を維持することは困難である。逆に上記添加量の範囲以上であると樹脂の衝撃強度等の力学特性に悪影響を与えるだけでなく、良好な滴下消炎性をも阻害する。特に、(C)の配合量が、(B)の配合量に対して規定範囲以下であると消炎に要する時間が長くなり、規定範囲以上であると滴下性を阻害する。また、(D)の配合量が(B)の配合量に対して規定範囲以下であると消炎に要する時間が長くなり、規定範囲以上であると樹脂の衝撃強度を低下させる。一方、上記(A)~(D)の合計量に対し(E)有機ポリシロキサンをその重量0.0005~0.05重量%になるように添加することが必要であり、重量%として0.0005重量%より少ない場合耐衝撃性が低下し、0.05重量%より多い場合消炎性能を著しく低下させる。

【0017】本発明の難燃樹脂組成物の製造方法は、これらの各成分を所定量配合することによる。配合方法は特に制限がなく、ヘンシェルミキサー、タンブラーミキ

サー、スーパーミキサー、バンバリーミキサー、ニーダー、ロール、単軸押出し機、二軸押出し機等の方法がある。本発明組成物には必要に応じて本発明の目的を損なわない範囲で他の添加剤、例えば、難燃助剤、可塑剤、滑剤、安定剤、紫外線吸収剤、充填剤、着色剤、補強剤等を添加できる。

【0018】

【実施例】以下に、実施例および比較例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例によりなから限定されるものではない。なお、以下の実施例および比較例において、種々の難燃化されたゴム変性ビニル芳香族樹脂の諸性質を下記の方法により測定し評価した。

(1) アイゾット衝撃強度：ASTM-D256IIにより、23℃でノッチ付き試験片を用いて測定した。

(2) 曲げ弾性率：ASTM-D790にて測定した。

(3) 加熱変形温度：ASTM-648により測定した。

(4) 流動性：メルトフローレイトはASTM-D1238により測定した。

(5) 燃焼性：米国アンダーライターズ・ラボラトリー・インコーポレーション(Underwriters Laboratories Inc., U.S.A)より出版された「UL94安全規格：機器の部品用プラスチック材料の燃焼試験」に記載されている試験方法に基づき試験を行い、94V-2(以下「V-2」と略する)のランクで評価を行った。また、燃焼試験時の滴下の有無とその滴下による消炎の有無を観察した。

【0019】

【実施例1~3および比較例1~8】

(A)ポリブタジエン変性ポリスチレンを100重量部に対して、(B)テトラプロモビスフェノールAとポリハロゲン化脂肪族のエーテル誘導体として帝人化成株式会社製のFG3100(表中Bと記載)を(C)ポリハロゲン化ジフェニルアルカンとしてアルベマール社製のSaytex8010(表中Cと記載)を更に(D)三酸化アンチモン(表中Dと記載)と(E)有機ポリシロキサンとして東芝シリコン株式会社製のSF451-100を表に示した割合で所定量混合し、2軸押出し機で溶融混練(シリンダー設定温度220℃)したのち射出成形(シリンダー設定温度200℃)し試験片を作成した。

【0020】この試験片を用いて、それぞれアイゾット衝撃強度、曲げ弾性率、加熱変形温度、燃焼性を測定した。但し、燃焼性の評価は前述のUL94の規格による判定と燃焼試験時の滴下の有無、さらにその滴下による消炎の有無を表に示した。また、上記の方法で造粒した樹脂を射出成形機によりシリンダー温度260℃で一定時間滞留し熱安定性を評価した。

【0021】

【表1】

	単位	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
ゴム変性ポリスチレン樹脂	部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
B	部	4	8	8	4	4	10	4	12	0	8	4
C	部	1	3	2	8	1	4	1	0	10	2	1
D	部	1	3	2	1	0	2	0	0	4	2	1
B+C	部	5	8	10	7	5	14	5	12	10	10	5
E	重量%	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.008	0.005	0.005	0.005	0.1	0.001
1/4インチ衝撃強度	kg/cm/cm	8	8	8	9	8	5	6	7	5	8	5
曲げ弾性率	kgf/cm	25,000	25,000	25,000	25,000	26,000	27,000	27,000	28,000	27,000	26,000	27,000
加熱変形温度	℃	80	78	78	80	80	78	80	75	82	78	80
燃焼性		V-2	V-2	V-2	OUT	OUT	V-2	OUT	V-2	OUT	OUT	V-2
滴下		あり	あり	あり	あり	あり	なし	あり	なし	あり	あり	あり
滴下消炎		あり	あり	あり	なし	なし	あり	なし	あり	なし	なし	あり
熱安定性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

\* Eは添加された有機ポリシロキサン樹脂の割合を示す（重量%）。

\* 下線は請求範囲外の添加量または使用不可能な値であることを示す。

## 【0022】

【比較例9～11】ポリブタジエン変性ポリスチレンを100重量部に対して、デカブロモビフェニルエーテル（第一工業製薬製；ピロガードSR-250）、テトラブロモビスフェノールA（帝人化成株式会社製；FG2000）、ヘキサブロモシクロデカン（第一工業製薬社製；ピロガードSR-103）をそれぞれ表に示した割合で所定量混合し、2軸押出し機で溶融混練（シリンダー設定温度220℃）したのち、射出成形し、試験片を作成した。この試験片を用いて、それぞれアイソット衝撃強度、曲げ弾性率、加熱変形温度、燃焼性を測定した。但し、燃焼性の評価は前述のUL94の規格による判定と燃焼試験時の滴下の有無、さらにその滴下による消炎の有無を表に示した。また、上記の方法で造粒した樹脂を射出成形機によりシリンダー温度260℃で一定時間滞留し熱安定性を評価した。

## 【0023】

## 【表2】

	単位	比較例9	比較例10	比較例11
ゴム変性ポリスチレン樹脂	部	100	100	100
B	部	0	0	0
C	部	0	0	0
B+C	部	0	0	0
4-tert-butylphenol	部	3	0	0
4,4'-dibromodiphenyl ether	部	0	10	0
1,2,3,4-tetrabromodiphenyl ether	部	0	0	12
D	部	1	3	3
E	重量%	0.005	0.005	0.005
1/4インチ衝撃強度	kg/cm/cm	9	8	5
曲げ弾性率	kgf/cm	25,000	26,000	27,000
加熱変形温度	℃	80	75	82
燃焼性		V-2	OUT	V-2
滴下		あり	あり	あり
滴下消炎		あり	なし	あり
熱安定性		×	○	○

## 【0024】

【発明の効果】 叙上の如く、本発明の樹脂組成物はスチレン系樹脂に特定の2種の難燃剤を組み合わせることで特定の割合で配合したものであるため、滴下性を有することにより自己消炎性に優れると共に、耐熱性、耐衝撃性、熱安定性のバランスに優れたものである。従って、本発明

(6)

特開平8-208999

9

10

の樹脂組成物は、特に自己消炎性を要求される分野、具体的には事務機械、情報機器のハウジングおよび部品等、更に詳しくはTVのバックカバー、VTR機器ハウ

ジングおよびシャーシ、プリンターハウジング、FAXハウジング、トナーカートリッジ、トナー容器、分電盤等に有効な利用が期待される。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>4</sup>

C08L 83:04

識別記号

序内整理番号

F I

技術表示箇所